

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003158931

WPI Acc No: 1981-19470D/198112

3-Methyl-cyclohexadecene-5-one-1 perfume prepn. - by converting  
4-methyl-6-oxo-cyclohexadecane-1,2-diol or ketal to bromo-acetoxy deriv.  
and treatment with zinc dust

Patent Assignee: HAARMANN & REIMER GMBH (HAAR )

Inventor: BAUER K; BORK K H; KOERBER A; OELKERS E

Number of Countries: 008 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 2934683	A	19810312				198112	B
EP 25869	A	19810401				198115	
JP 56034655	A	19810406				198121	
EP 25869	B	19830928				198340	
DE 3065056	G	19831103				198345	

Priority Applications (No Type Date): DE 2934683 A 19790828

Cited Patents: DE 1793801; DE 2141309; DE 2165113

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 25869 A G

Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI NL

EP 25869 B G

Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI NL

Abstract (Basic): DE 2934683 A

3-Me-cyclohexadecen-5-one-1, (II), which is new, is prepd. by (i) reacting a 4-Me-6-oxo-cyclohexadecane-1,2-diol, or ketal deriv., of formula (I) (where X is keto or a ketal gp.) with a soln. of HBr in glacial AcOH, and (ii) converting the bromoacetoxy cpd. obtd. to (II) by treatment with Zn dust.

Use of (II) as perfume is claimed. (II)-contg. perfume compsns. are used in cosmetics, perfume extracts, soaps, deodorant sprays, shampoos, foam-baths and detergents. (II) has a natural musk note and can be used as component for preparing a musk tincture substitute. (II) has a harmonious fragrance, is more stable than muscone and is stable against aggressive media.

Title Terms: METHYL; CYCLOHEXADECENE; ONE; PERFUME; PREPARATION; CONVERT;  
METHYL; OXO; CYCLOHEXADECANE; DIOL; KETAL; BROMO; ACETOXY; DERIVATIVE;  
TREAT; ZINC; DUST

Index Terms/Additional Words: MUSCONE; COSMETIC; SOAP; DEODORISE; SHAMPOO;  
DETERGENT

Derwent Class: D23; E15


International Patent Class (Additional): A61K-007/46; C07C-045/65;  
C07C-049/58

File Segment: CPI



# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 80104889.3

 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 C 49/587**  
**C 07 C 45/65, A 61 K 7/46**


 Anmeldetag: 16.08.80


 Priorität: 28.08.79 DE 2934683

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 01.04.81 Patentblatt 81/13


 Benannte Vertragsstaaten:  
 CH DE FR GB IT LI NL


 Anmelder: HAARMANN & REIMER GMBH  
 Postfach 138  
 D-3450 Holzminden(DE)

 Erfinder: Bauer, Kurt, Dr.  
 Corveyblick 41  
 D-3450 Holzminden(DE)


 Erfinder: Körber, Alfred, Dr.  
 Bismarckstrasse 4  
 D-3450 Holzminden(DE)

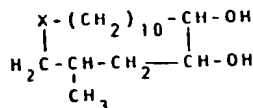
 Erfinder: Oelkers, Egon  
 Rotdornstrasse 15  
 D-3454 Bevern(DE)

 Erfinder: Bork, Karl-Heinz  
 Kurze Breite 10  
 D-3457 Deensen(DE)

 Vertreter: Dill, Erwin, Dr. et al,  
 c/o BAYER AG Zentralbereich Patente Marken und  
 Lizenzen Bayerwerk  
 D-5090 Leverkusen 1(DE)

 3-Methyl-cyclohexadecen-5-on-1, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Riechstoff.

 Die Erfindung betrifft das neue 3-Methyl-cyclohexadecen-5-on-1, ein Verfahren zur Herstellung des 3-Methyl-cyclohexadecen-5-on-1 durch Überführen einer Verbindung der Formel



in der

X für eine Keto- oder eine Ketalgruppe steht,  
 mit einer Lösung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig in die  
 entsprechende Bromacetoxyverbindung und Behandlung  
 dieser Verbindung mit Zinkstaub und die Verwendung der  
 neuen Verbindung als Riechstoff.

EP 0 025 869 A1

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung von 3-Methyl-cyclohexadecen-5-on-1 als Riechstoff.

Als Verbindungen der allgemeinen Formel I kommen 4-Methyl-6-oxo-cyclohexadecan-1,2-diol und die entsprechenden Ketale, wie z.B. das Dimethyl-, Diethyl-,  
5 vorzugsweise das Ethylenketal in Frage. Die Umsetzung der Oxoverbindung zu den Ketalen erfolgt unter den aus Tetrahedron 20, 2601 (1964) bekannten Bedingungen.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) kann  
10 nach folgendem Verfahren erfolgen:

Dodecandisäure wird nach bekannten Verfahren in das Halbesterchlorid überführt. Das Halbesterchlorid wird mit Dimethylacrylsäureethylester in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators zu einem Isomeren-  
15 gemisch aus 3-Methyl-5-oxo-hexadecen-2-disäurediethylester und 3-Methyl-5-oxo-hexadecen-3-disäureethylester umgesetzt. Dieses Estergemisch wird durch Hydrieren in Gegenwart von Raney-Nickel und anschließende Maskierung der Oxogruppe durch Ketalbildung  
20 mit einem niederen ein- oder zweiwertigen Alkohol in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure in 3-Methyl-5-dialkoxi- bzw. 3-Methyl-5-alkylendioxi-hexadecandisäureethylester überführt. Durch Acyloinkondensation dieses Hexadecandisäurediesters und nachfolgende Reduk-  
25 tion des Acyloins mit Lithiumaluminiumhydrid werden die Verbindungen der Formel I erhalten, in der X für eine Ketalgruppe steht. Diese Ketale lassen sich durch

Beispiel 1

- 76 g (0,23 Mol) 4-Methyl-6-ethylendioxi-cyclohexa-  
decan-1,2-diol werden mit 400 ml einer 30 %igen Lösung  
von Bromwasserstoffsäure in Eisessig 24 Stunden bei  
5 Raumtemperatur gerührt und dann 3 Stunden auf 65°C  
erwärmt. Nach Zugabe von 80 g Essigsäureanhydrid wird  
die Mischung weitere 3 Stunden auf 65°C erwärmt. Nach  
dem Abkühlen wird die überschüssige Bromwasserstoff-  
säure mit 180 g Natriumacetat in 1,3 l Wasser neutra-  
10 lisiert. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit  
Petrolether extrahiert. Nach dem Abdestillieren des  
Petrolethers erhält man 83 g einer Mischung von  
2-Acetoxi-4-methyl-6-oxo-cyclohexadecan-1-bromid und  
16-Acetoxi-3-methyl-5-oxo-cyclohexadecan-1-bromid.
- 15 Diese Mischung wird ohne weitere Reinigung in 650 ml  
absolutem Methanol gelöst und nach Zugabe von 60 g Zink-  
staub unter Rühren 12 Stunden auf Rückflußtemperatur  
erhitzt werden. Nach dem Abdestillieren des Methanols  
wird der Rückstand in Petrolether aufgenommen und  
20 filtriert. Das Filtrat wird zunächst mit verdünnter  
Essigsäure, danach mit Wasser säurefrei gewaschen.  
Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende  
Rückstand wird fraktioniert destilliert. Man erhält  
25 65 g eines cis-trans-Gemisches von 3-Methyl-cyclo-  
hexadecen-5-on-1 mit einem Siedepunkt von 155-157°C/  
2 m bar.

sulfonsäure in 6,3 l Benzol am Wasserabscheider auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach 16 Stunden scheidet sich kein Wasser mehr ab. Die benzolische Lösung wird neutralgewaschen und vom überschüssigem Ethylenglykol befreit. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 219 g Rohprodukt, die gemäß Gaschromatogramm zu 84 % aus 3-Methyl-5-ethylendioxi-hexadecandisäurediethyl-ester (Kp.: 219°C/0,94 mbar) bestehen.

201,2 g (0,486 Mol) dieses Esters in 200 ml Xylol werden innerhalb von 5 Stunden bei Rückflußtemperatur zu einer Suspension von 40,89 g Natrium in 3,6 l Xylol getropft.

Nach Abkühlen werden 108 g Eisessig in 110 ml Xylol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser neutral gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. Die Destillation des Rückstandes liefert 123,5 g eines Isomerengemisches von 2-Hydroxy-4-methyl-6-ethylen-dioxi-cyclohexadecan-on-1 und 16-Hydroxy-3-methyl-5-ethylendioxi-cyclohexadecan-on-1 mit einem Siedepunkt von 185-190°C/0,5 mbar.

78 g dieses Isomerengemisches, gelöst in 200 ml Ether, werden innerhalb 30 Minuten zu einer Suspension von 20 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml Ether unter Eiskühlung getropft. Dann wird 10 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Anschließend wird überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid mit feuchtem Ether zersetzt und das Reaktionsgemisch mit Wasser neutralgewaschen.

10 Styraxöl  
30 Benzylsalicylat  
120 Vetiverylacetat  
50 Sandelholzöl ostindisch  
5 20 Moschus Keton  
15 Cumarin  
840 Gewichtsteile

10 Durch Zugabe von 30 Gewichtsteilen 3-Methylcyclohexadecen-5-on-1 erhält die Komposition eine erogene, warme, natürliche Moschusnote, die im Nachgeruch besonders zum Tragen kommt und die die feminine Note der Komposition unterstützt.

HR 77



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0025869

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 4889.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	DE - B1 - 1 793 801 (FIRMENICH) * Anspruch 1; Spalte 4, Zeilen 60 bis 68 *	1,3	C 07 C 49/587 C 07 C 45/65 A 61 K 7/46
A	DE - B - 2 141 309 (TORAY INDUSTRIES) * Ansprüche 1, 3 *	1,3	
A	DE - A - 2 165 113 (TAKASAGO PERFUMERY) * Seite 2, Zeilen 12 bis 19 *	1,3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL)
			A 61 K 7/46 C 07 C 45/61 C 07 C 45/65 C 07 C 49/587
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Berlin	Abschlußdatum der Recherche	16-12-1980
		Prüfer	KNAACK

EPA form 1503.1 06.78